

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062933

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
G09F 3/00
G09F 3/02

(21)Application number : 2001-253809

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD
NAKAI KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.08.2001

(72)Inventor : MIYAMOTO TAKASHI
HOTTA YASUNARI
YOSHIDA KOJI
MATSUMOTO HIROSHI

(54) BIODEGRADABLE FILM LAMINATE AND BIODEGRADABLE LABEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable polylactic acid film laminate having a metal thin film layer having metal gloss, and a biodegradable label using the biodegradable film laminate as a support.

SOLUTION: The biodegradable film laminate is constituted by forming the metal thin film layer (A) on a biodegradable film layer (C) through an anchor agent layer (B). The anchor agent layer contains an aliphatic polyester wherein a molar ratio (L/D) of an L-lactic acid residue and a D-lactic acid residue is 1-9, reduced viscosity is 0.3-1.0 dl/g and the concentration of a reactive group is 100-500 equivalent/106 g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-62933
(P2003-62933A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z A B	B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z 4 F 1 0 0 Z A B
G 0 9 F 3/00 3/02	Z B P	G 0 9 F 3/00 3/02	Z Z B P G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-253809(P2001-253809)

(22) 出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 592197197

中井工業株式会社

京都府京都市上京区大宮通今出川上ル観世
町117番地

(72) 発明者 宮本 貴志

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性フィルム積層体および生分解性ラベル

(57) 【要約】

【課題】 金属光沢を有する金属薄膜層を設けた生分解性ポリ乳酸フィルム積層体、さらに生分解性フィルム積層体を支持体として用いた生分解性ラベルに関する。

【解決手段】 生分解性フィルム層(C)にアンカー剤層(B)を介して金属薄膜層(A)が形成された生分解性フィルム積層体であって、前記アンカー剤層はL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比(L/D)が1~9、還元粘度が0.3~1.0dl/g、反応性基濃度が100~500当量/10⁶gである脂肪族ポリエステルを含むことを特徴とする生分解性フィルム積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性フィルム層(C)にアンカー剤層(B)を介して金属薄膜層(A)が形成された生分解性フィルム積層体であって、前記アンカー剤層はL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比(L/D)が1~9、還元粘度が0.3~1.0dl/gである脂肪族ポリエステルを含むことを特徴とする生分解性フィルム積層体。

【請求項2】 脂肪族ポリエステルは反応性基および極性基を有し、これらの合計量の濃度が100~500当量/10⁶gであることを特徴とする請求項1に記載の生分解性フィルム積層体。

【請求項3】 反応性基または極性基が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの塩のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の生分解性フィルム積層体。

【請求項4】 脂肪族ポリエステルがイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、ホルムアルデヒド樹脂の少なくとも一種以上で架橋されていることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の生分解性フィルム積層体。

【請求項5】 生分解性フィルム層はポリ乳酸系フィルムで構成されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の生分解性フィルム積層体。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の生分解性フィルム積層体を支持体として用いた生分解性ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性フィルム積層体に関するものであり、より特定的には、金属光沢を有する薄膜層を設けた生分解性ポリ乳酸フィルム積層体に関する。さらには、前記金属光沢を有する生分解性フィルム積層体を支持体として用いた生分解性ラベル、例えばステッカーや工業用のネーマー等のラベルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の環境問題に対する意識の高まりから、天然素材または生分解性構成素材を利用した商品の開発が盛んに行なわれている。特に生分解性プラスチックを用いた成型品の需要が伸びてきている。一般のプラスチック成形品には、該表面に注意事項や商品名の記載、また、意匠性の向上などを目的とした様々なラベルが貼着されている場合が多い。しかしながら生分解性プラスチック樹脂からなるステッカー、ネーマー、およびラベル等を貼着した場合に非生分解性のプラスチック樹脂からなるステッカー、ネーマー、およびラベル等のみが分解されることなく土中に残存してしまうなどの問題がある。

【0003】ネーマー等ラベル用のフィルムには意匠性

や視認性の向上を目的とし、一般的に金属薄膜層を有するプラスチックフィルムが支持体として使用されている場合が多く、プラスチックフィルムとしては通常25μmから200μm程度の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムが使用されている。しかしながら上記のような環境問題を考慮し、生分解性のラベルが提案されている(特開平7-44104号公報)。この公報によれば基材フィルムとして生分解性樹脂であるポリエステル系樹脂、天然高分子、微生物生産プラスチック、およびポリ乳酸系樹脂が使用されている。生分解性の樹脂としては加工性、生産性、各種力学的特性、印刷適性等の面からラベル用基材フィルムとしてはポリ乳酸系の生分解樹脂を用いることが好ましい。

【0004】しかしながら、ポリ乳酸フィルムに金属薄膜層を成形する場合において、一般的な真空蒸着による場合、ポリ乳酸フィルムと金属薄膜層との密着性の悪さが指摘されている。特にラベル用基材として用いる場合において、粘着加工、印刷、保護フィルムのラミネート、打ち抜き加工等の後工程、また、ラベルとして実際に貼着させた後の経時的な劣化によって、金属薄膜層を有する生分解性フィルムは、生分解性フィルムと金属薄膜層の間に層間剥離すると言った不具合が生じていた。

【0005】従来は、金属薄膜層とプラスチックフィルム間の密着性を向上させる手段としては、スパッタリング、コロナ処理等でフィルムを表面処理する方法がある。スパッタリングは生産性やコスト面で不利であり、コロナ処理はポリ乳酸フィルムの場合ほとんど密着性向上の効果は得られない。

【0006】また、金属薄膜層とプラスチックフィルム間の密着性を向上させる他の手段としてはポリウレタン系樹脂やポリエステル系樹脂からなるアンカー剤、2液硬化型アンカー剤を使用する方法もあるが、ポリ乳酸フィルムを用いる場合、密着性向上の効果は期待できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の主目的は、金属薄膜層とプラスチックフィルム間の密着性を向上させ層間接着力を高め、かつ生分解性の高いフィルム積層体、さらに該生分解性フィルム積層体を支持体として用いた生分解性ラベルを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、生分解性フィルム層(C)にアンカー剤層(B)を介して金属蒸着膜層(A)が形成された生分解性フィルム積層体であって、前記アンカー剤層はL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比(L/D)が1~9、還元粘度が0.3~1.0dl/gである脂肪族ポリエステルを含むことを特徴とする生分解性フィルム積層体である。前記脂肪族ポリエステルは反応性基および極性基を有することが好ましく、これらの合計量の濃度は100~500当量/10

°gが好適である。

【0009】ここで前記脂肪族ポリエステルは反応性基または極性基は水酸基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの塩のうち少なくとも一種であることが望ましい。そして前記脂肪族ポリエステルはイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、ホルムアルデヒド樹脂の少なくとも一種以上で架橋されていることが望ましい。

【0010】さらに前記生分解性フィルムは、好適にはポリ乳酸系フィルムである。本発明の他の形態は、前記生分解性フィルム積層体を支持体として用いた生分解性ラベルである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は生分解性フィルム層(C)にアンカー剤層(B)を介して金属薄膜層(A)、例えば金属蒸着膜層が形成された生分解性フィルム積層体である。

【0012】ここでアンカー剤層(B)は、L-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比(L/D)が1~9、還元粘度が0.3~1.0dl/gである脂肪族ポリエステルを含む。

【0013】本発明に用いられるアンカー剤層は、脂肪族ポリエステルを非ハロゲン系有機溶剤に溶解させたアンカー剤を生分解性フィルム層上に塗布することにより形成される。

【0014】アンカー剤に用いられる脂肪族ポリエステルは乳酸を主成分として重合して得られる。そして乳酸残基は、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上、最も好ましくは95モル%以上含む。乳酸残基が60モル%未満であると、良好な接着強度、良好な生分解性が得られないことがある。また、上記脂肪族ポリエステルの乳酸残基の含有量は接着性の面から99.99モル%以下であることが好ましい。

【0015】また、質量では、上記脂肪族ポリエステルは乳酸残基を好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上含有していることが好ましい。

【0016】上記脂肪族ポリエステルは、乳酸と他のオキシ酸の共重合体、あるいはジカルボン酸とジオールからなるポリエステルブロックをポリマー分子に含むことができる。共重合可能な乳酸以外のオキシ酸としては、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、12-ヒドロキシステアリン酸、4-ヒドロキシ酪酸、10-ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸等が挙げられる。また、カプロラクトンのようなヒドロキシ酸の分子内エステル、ラクチドのようなα-オキシ酸から水分子を失

って生成した環状エステルも用いられる。

【0017】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられ、ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどが挙げられる。なお、ジカルボン酸とジオールからなるポリエステルを共重合させた場合の乳酸の含有量(モル%)の算出は、ジカルボン酸、ジオールを個々の単位として計算する。また、ポリグリセリンもポリオール成分としてモル数計算に入れ算出する。

【0018】上記脂肪族ポリエステル中の乳酸残基のL-乳酸とD-乳酸のモル比(L/D)は、1~9の範囲にあることが好ましい。L/Dが1よりも小さいとき、すなわちD-乳酸が過剰であると、コスト的に高くなってしまうことがある。またL/Dが9を越えてしまうと、非ハロゲン系の汎用溶剤に対する溶解性が低下し、アンカー剤が塗工し難くなることがある。

【0019】ポリエステル中のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比は、仕込み量から求めているが、ポリエステル中のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比を旋光光度計(堀場製作所SEPA-200)を用いて決定したものと同じであることを確認した。

【0020】前記アンカー剤を溶解する非ハロゲン系溶剤とはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤等が挙げられる。

【0021】上記脂肪族ポリエステルの還元粘度は0.3~1.0dl/gであることが好ましい。還元粘度が0.3dl/g未満であると、コーティング時にハジキが生じたり、接着強度不足が生じたりすることがある。また、還元粘度が1.0dl/gを超えると、コーティング液の粘度が高くなり、コーティング適性が低下することがある。

【0022】尚、還元粘度は、サンプル濃度0.125g/25ml、測定溶剤クロロホルム、測定温度25℃で、ウベローデ-粘度管を用いて測定した値である。

【0023】上記脂肪族ポリエステルのガラス転位温度(以下Tgという)は35~60℃の範囲にあることが好ましい。Tgが35℃未満であると、金属薄膜層の接着強度が不十分となることがあり、Tgが60℃を超えると、金属薄膜層にクラックが生じ易くなり、意匠性やガスバリア性に劣ることがある。Tgの好ましい下限は38℃であり、さらに好ましい下限は40℃である。また、Tgの好ましい上限は57℃であり、さらに好ましい上限は55℃であることでTgは、サンプル10mgをアルミニウムバンに取り、アルミニウム蓋を被せて強くクリンプし、これをDSC(示差走査熱量計)法により10℃/分の昇温速度で測定した値である。

【0024】脂肪族ポリエステルは反応性基または極性基を有することが好ましく、この場合、これらの合計の濃度は100～500当量/10⁶gの範囲が好適である。

【0025】反応性基および極性基の合計濃度が100当量/10⁶g未満であると良好な金属薄膜層、例えば金属蒸着膜との密着性が得られなかったり、架橋の際には架橋剤と十分反応せずに耐熱性が低下することがあり、50～60℃程度の耐熱性が要求される用途に用いられにくくなる。また500当量/10⁶gを越えると耐水性が低下してしまうことがある。

【0026】ここで反応性基とは、他の官能基と反応して共有結合を形成することのできる官能基であり、たとえば水酸基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、カルボン酸基などが挙げられる。また極性基としては、たとえば水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、これらの塩があげられる。前記塩としては、アミノ基、イミノ基の場合は塩素、臭素等とのハロゲン塩、または酢酸塩などであり、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基の場合は、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【0027】これらの反応性基または極性基のなかでは、水酸基が高い密着性が得られる点で好ましい。これらの官能基の濃度は、仕込み量から計算あるいは滴定等の公知の方法で測定することができる。

【0028】なお、水酸基を例にして反応性基の濃度の求め方を説明すると、水酸基の濃度は仕込量より計算した値（反応に添加する多価アルコールやポリグリセリンの水酸基価から算出）に酸価を測定して得られた酸価（ラクチドの分解による酸価＝ラクチドの分解による水酸基価）を足して求めても良いし、さらには、過剰のフェニルイソシアネートを加え樹脂水酸基を反応させ、次に未反応のフェニルイソシアネートを過剰のジエチルアミンと反応させ、未反応ジエチルアミン量を酸により滴定する等の滴定法で求めることもできる。

【0029】これらの反応性基を所定濃度範囲に調整する方法は、例えば水酸基の場合、次の方法がある。例えば、ポリエステルの分子量を調整する方法、ラクチドを用いてポリ乳酸を重合する方法、あるいは重合中に多価アルコール化合物を添加する方法、ポリ乳酸を重合後に多価アルコールを加えて解重合する方法、ヒドロキシ基含有エポキシ化合物等と反応させて末端部に複数の水酸基を導入する方法等が挙げられる。

【0030】多価アルコールとしては、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、ソルビトール、グルコース、ガラクトース等糖類、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらの中でもポリグリセリンが好ましい。

【0031】ポリグリセリンの重合度は3～20が好ま

しく、より好ましくは5以上であり、上限はより好ましくは15以下である。重合度が3未満では、良好な金属薄膜層への密着性が得られないことがある。またポリグリセリンの重合度が20を越えると、耐水性が悪化してしまうことがある。

【0032】ポリグリセリンの含有量は脂肪族ポリエステル中20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。また、ポリグリセリンの含有量は脂肪族ポリエステル中0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上である。

【0033】ポリグリセリンの含有量が20質量%を越えると耐水性が悪化してしまうことがある。また、0.01質量%未満では、金属薄膜層の接着力が低下することがある。

【0034】水酸基以外の反応性基または極性基を導入する方法では、アミノ基の場合の例としては、ポリアリルアミン、ポリメタクリルアミン、ポリ-N-エチルアミノアクリレート、ジエタノールアミン等の存在下でラクチドを開環重合させる方法が挙げられる。またイミノ基の場合の例としては、ポリエチレンイミン等の存在下にラクチドを開環重合させる方法がある。またカルボン酸基の場合の例としては、ポリ（メタ）アクリル酸などの存在下にラクチドを開環重合させる方法がある。さらにスルホン酸基の場合の例としては、スルホイソフタル酸等の存在下にラクチドを開環重合させる方法が挙げられる。

【0035】本発明において、前記脂肪族ポリエステルの製造方法は、特に限定されず、従来の公知の方法を用いることができる。例えば、乳酸の二量体であるラクチドと、他のオキシ酸等を溶解混合し、公知の開環重合触媒（たとえばオクチル酸スズ、アルミニウムアセチルアセトナート）を使用し、加熱開環重合させる方法や加熱および減圧により直接脱水重縮合を行なう方法等が挙げられる。

【0036】本発明ではアンカー剤には、必要に応じて、多官能イソシアネート、多官能エポキシ、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などホルムアルデヒド樹脂等の架橋剤、粘度調整剤、劣化防止剤、着色料等を配合することができる。

【0037】特に、架橋剤として脂肪族系のイソシアネートが好ましい。ここで脂肪族系のイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添トルイレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられ、これらの3量体がとくに好ましい。

【0038】また前記アンカー剤は、生分解性を促進する観点から、上記脂肪族ポリエステルを固形分中に70質量%以上、さらには80質量%以上、特に90質量

%以上含むことが好ましい。

【0039】アンカー剤を生分解性フィルム層、好ましくはポリ乳酸フィルムに塗布して、アンカー剤層を形成する。アンカー剤の塗布方法は特に限定されず、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、コンマコーター、バーコーター、エアドクターコーター等公知の方法が用いられる。

【0040】アンカー剤層の膜厚は特に限定されないが、0.01 μ m以上で2.0 μ m以下が好ましい。アンカー剤層の膜厚が0.01 μ m未満であるとフィルムと金属薄膜層の密着強度が十分に得られず、2.0 μ mを越えると金属薄膜層を真空蒸着により形成する際に金属薄膜層に微細なクラックが発生し、外観上好ましくなくなる場合がある。また、包装材として用いる場合、ガスバリア性が低下することがある。

【0041】また、生分解性フィルムにアンカー剤を塗工するには、生分解性フィルムの延伸前にアンカー剤をコートしその後延伸するインラインコートあるいは、延伸後別工程で塗工するオフラインコートでもよい。

【0042】生分解性フィルム層(C)は、好適にはポリ乳酸フィルムが使用されるが、ポリ-L-乳酸酸フィルム、特にL-乳酸残基の含有率が97モル%以上の光学純度のものが好ましく、99モル%以上のものがさらに好ましい。

【0043】本発明の生分解性フィルム積層体は、生分解性フィルム層(C)にアンカー剤層(B)が積層され、その上に金属薄膜層が形成される。そして金属薄膜層は、好ましくは金属光沢を有する金属蒸着層で形成される。そして金属光沢を有する金属蒸着層としては、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、ニッケル、スズ、チタンなどやこれらの合金が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。安価な金属蒸着層としてはアルミニウムが挙げられる。金属の蒸着方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などが挙げられ、金属を分子状やクラスター状にして生分解性フィルム層(C)上に積層させる方法であれば限定されるものではない。

【0044】金属薄膜層(A)の厚みとしては10nm~100nmが好ましく、10nm未満では十分な金属光沢を得ることができず、ラベル用材料としては好ましくない場合がある。また、包装材としてはガスバリア性が低下して好ましくない場合がある。しかしながら、10nm未満に蒸着し、ハーフミラー状として意匠性を出す場合もあり、金属薄膜層の厚みは特に限定されるものではない。また、金属薄膜層が100nmを超えるとフィルムと金属薄膜層の密着強度が低下することがあるだけでなく、コスト的にもメリットがない。

【0045】上記生分解性フィルム積層体を用いて、生分解性ラベルを作成することができる。上記生分解性フィルム積層体の金属薄膜層の側または金属薄膜層の反対側に天然ゴム、テルペン系樹脂、あるいはポリ乳酸系樹

脂等の粘着性と生分解性を兼ね備えたゴムまたは樹脂を用い粘着層を形成後、剥離シートをラミネートする。あるいは剥離シート上に予め粘着層を塗布した後に金属光沢を有する生分解性フィルム積層体にラミネートしてもよい。剥離シートはラベルの使用後に廃棄されるものであるため、好ましくは生分解性のプラスチックあるいは紙等の廃棄後自然環境に負荷を与えない素材の使用が望まれるが、ラベル使用時に分離されて使用されるため特に生分解性を有しないものでもよい。

【0046】さらに本発明の生分解性フィルム積層体、特にポリ乳酸フィルム積層体は、ヒートシール層を設けて、袋状の食品等の包装材としての利用、あるいは粘着剤、接着剤を塗布してシール、ラベルとしたり、ステッカーやタグとして利用することができる。

【0047】また、生分解性フィルム層(C)とアンカー剤層(B)の間や、生分解性フィルム層(C)の金属薄膜層(A)と反対面に印刷層や他のコート層を設けることもできる。また、アンカー剤層や他のコート層に着色を施すことで、アルミニウム蒸着で金属薄膜層を形成する場合であっても、金蒸着や銅蒸着のような色調にしたり、カラー化することで意匠性を高めることができる。印刷インクやコート層は自然環境下に放置しても物性劣化のないものであれば特に限定はされない。しかし生分解性フィルム層にポリ乳酸系のフィルムを用いる場合には、ポリ乳酸系のインキやコーティング剤を用いることが密着性、生分解性の面から好ましい。また、生分解性フィルム層と印刷層との密着性を向上させるために生分解性フィルム層の表面に易接着コートを設けてもかまわない。さらに、印刷層の耐候性、耐摩耗性を向上させるために印刷層の表面にフィルムをラミネートすることもできる。

【0048】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

(1) 脂肪族ポリエステル(1)の製造

実施例A

DLラクチド1000部、重合度が10であるポリグリセリン(ダイセル化学PGL10:水酸基濃度850KOHmg/g)10部、開環重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトナート1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、180℃で3時間加熱熔融させることにより開環重合させ、残留ラクチドを減圧下留去させることにより、ポリエステル(1)を得た。

【0049】ポリエステル(1)の水酸基濃度を求めるには、理論的には、ポリエステル(1)の水酸基濃度は、ポリグリセリン由来の水酸基だけで決まる。また、酸価も0となる。しかし実際には、原料には不純物が含まれていることが一般的であり、この場合、DLラクチド中に含まれるラクチル乳酸が不純物の大部分を占める。このような場合、ポリグリセリンの代わりに不純物

のラクチル乳酸が重合開始剤として働き、不純物がなければ生じないはずの水酸基が生じることがある。また、オキシ酸であるラクチル乳酸においては、酸価と水酸基価は等量であるので、不純物由来の水酸基濃度は、ポリエステル(1)の酸価を測定することにより知ることができる。よって、ポリグリセリンの水酸基濃度と測定した酸価を加えると、求める脂肪族ポリエステルの水酸基濃度が得られる。

【0050】上記の方法に基づき、ポリエステル(1)の水酸基濃度を以下のようにして求めた。ポリエステル(1)中のグリセリン由来の水酸基濃度は、 $(850 \times 1000) / 56 \times 10 / (1000 + 10) = 150$ という計算(KOH換算水酸基濃度/KOHの分子量×ポリグリセリンの質量部/ポリマーの質量部)に基づき、150当量/10⁶gであった。また、不純物由来の水酸基濃度、すなわち、ポリエステル(1)の酸価の測定値は40当量/10⁶gであった。よって、ポリエステル(1)の水酸基濃度は、合計値の190当量/10⁶gと求められた。なお、酸価はポリエステル(1) 0.2gを25mlのクロロホルムに溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定した。滴定の指示薬としてはフェノールフタレインを用いた。

【0051】実施例B

DLラクチド1000部、重合度が10であるポリグリセリン(ダイセル化学PGL10：水酸基濃度850KOHmg/g)5.6部、開環重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトナート1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、180℃で3時間加熱溶解させることにより開環重合させ、残留ラクチドを減圧下留去させることにより、ポリエステル(II)を得た。

【0052】ここで、ポリエステル(II)の水酸基濃度を実施例1と同様にして求めたところ、ポリグリセリン由来の水酸基濃度は85当量/10⁶g、不純物由来の水酸基濃度は25当量/10⁶gであった。よって、ポリエステル(II)の水酸基濃度は合計値110当量/10⁶gである。

【0053】実施例C

DLラクチド1000部、重合度が10であるポリグリセリン(ダイセル化学PGL10：水酸基濃度850KOHmg/g)16.5部、開環重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトナート1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、180℃で3時間加熱溶解させることにより開環重合させ、残留ラクチドを減圧下留去

させることにより、ポリエステル(III)を得た。

【0054】ここで、ポリエステル(III)の水酸基濃度を実施例1と同様にして求めたところ、ポリグリセリン由来の水酸基濃度は246当量/10⁶g、不純物由来の水酸基濃度は30当量/10⁶gであった。よって、ポリエステル(III)の水酸基濃度は合計値276当量/10⁶gである。

【0055】実施例D

DLラクチド1000部、重合度が10であるポリグリセリン(ダイセル化学PGL10：水酸基濃度850KOHmg/g)26.3部、開環重合触媒として、アルミニウムアセチルアセトナート1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、180℃で3時間加熱溶解させることにより開環重合させ、残留ラクチドを減圧下留去させることにより、ポリエステル(IV)を得た。

【0056】ここで、ポリエステル(IV)の水酸基濃度を実施例1と同様にして求めたところ、ポリグリセリン由来の水酸基濃度は409当量/10⁶g、不純物由来の水酸基濃度は50当量/10⁶gであった。よって、ポリエステル(IV)の水酸基濃度は合計値459当量/10⁶gである。

【0057】実施例A～Dで得られたポリエステル

(I)～(IV)の組成および物性を表1に示す。表1において示す、仕様および物性の測定は次の方法によった。

【0058】＜還元粘度＞サンプル濃度0.125g/25ml、測定溶剤クロロホルム、測定温度25℃、ウベローデ粘度管を用いて測定した。

【0059】＜ガラス転移点(Tg)＞ガラス点移転点(Tg)はDSC法により測定した。

【0060】＜乳酸残基(質量%)＞乳酸系ポリエステル組成中の乳酸残基は仕込み量を規定して表1に示した。ただし、500MHzのNMRにより、ポリエステル中にも、同じ量が含まれていることが確認された。

【0061】＜L-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比＞ポリエステル中のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比は、仕込み量から求めているが、ポリエステル中のL-乳酸残基とD-乳酸残基のモル比を旋光度計(堀場製作所SEPA-200)を用い決定したものと同一であることを確認した。

【0062】

【表1】

アンカー剤のポリエステル組成

	実施例 A	実施例 B	実施例 C	実施例 D
ポリエステル	I	II	III	IV
乳酸残基(重量%)	99.0	99.4	98.4	97.4
L/D(モル比)	1	1	1	1
還元粘度(dl/g)	0.49	0.74	0.50	0.33
水酸基濃度(当量/10 ⁵ g)	190	110	276	459
T _g (°C)	49	49	49	48
平均分子量(重合度)	10	10	10	10

【0063】(2) 生分解性フィルム積層体の製造

実施例1

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、ポリ乳酸樹脂(ポリエステル(I))1質量部、トルエン40質量部からなる塗液をグラビアコートで、乾燥膜厚が0.02 μ mになるように塗布してアンカー剤層を形成した。ついで膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウムの真空蒸着により形成した。

【0064】実施例2

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、ポリ乳酸樹脂(ポリエステル(II))1質量部、トルエン36質量部、シクロヘキサノン4質量部からなる塗液をグラビアコートで、乾燥膜厚が0.02 μ mになるように塗布してアンカー剤層を形成した。ついで膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウムの真空蒸着により形成した。

【0065】実施例3

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、ポリ乳酸樹脂(ポリエステル(I))1質量部、脂肪族イソシアネート(商品名:デュラネートTPA-100、旭化成工業(株)社製)0.1質量部、ジブチルチンジラウレート(東京化成工業(株)社製)0.02質量部、トルエン40質量部からなる塗液をグラビアコートで、乾燥膜厚が0.02 μ mになるように塗布してアンカー剤層を形成した。ついで膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウムの真空蒸着により形成した。

【0066】実施例4

ポリ乳酸樹脂をポリエステル(III)とした以外は、実施例3と同様にしてアルミニウム薄膜を有する積層体を得た。

【0067】実施例5

ポリ乳酸樹脂をエステル(IV)とした以外は、実施例3と同様にしてアルミニウム薄膜を有する積層体を得た。

【0068】比較例1

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、ポリエステル樹脂(商品名:バイロン200、東洋紡績(株)社製)1質量部、イソシアネート化合物(商品名:コロネートL、日本ポリウレタン(株)

社製)0.1質量部、トルエン18質量部、メチルエチルケトン18質量部、シクロヘキサノン4質量部からなる塗液をグラビアコートで、乾燥膜厚が0.02 μ mになるように塗布してアンカー剤層を形成した。ついで膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウム層の真空蒸着により形成した。

【0069】比較例2

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、コロナ処理を行ない、ついで膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウムの真空蒸着により形成した。

【0070】比較例3

生分解性フィルムとして厚さ25 μ mのポリ乳酸フィルムの片面に、直接膜厚が45nmの金属薄膜層をアルミニウムの真空蒸着により形成した。

【0071】実施例、比較例で得られた生分解性フィルム積層体の性能評価は次の方法で行なった。

【0072】<密着強度>生分解性フィルム層と金属薄膜層の密着強度の測定のため、まず厚み25 μ mのポリエステルフィルムに接着剤(東洋モートン(株))社製AD-122を100質量部、CAT-10を5質量部混合させたものを乾燥膜厚が3 μ mとなるように塗布した。その表面にそれぞれの生分解性フィルム積層体の試料アルミニウム蒸着面が接着面となるようにドライラミネートして試験片を作成し、40°Cにて24時間エージングした後、この試験片を180度剥離法にて測定した。測定値の単位はg/15mmである。

【0073】<剥離強度:耐水性>実施例、比較例で得られた生分解性フィルム積層体から所定寸法の試料を作成し、この試料を25°Cの水に浸漬し、1時間後取り出して指でアルミニウム蒸着面を擦った。評価基準は次の通りである。

◎:蒸着層は剥がれない。

○:蒸着層の一部が剥がれた。

△:蒸着層の大部分が剥がれた。

×:浸漬のみで蒸着層が剥がれた

<剥離強度:耐熱性>80°Cのホットプレートに実施例、比較例で得られた生分解性フィルム積層体のアルミニウム蒸着面が上になるように配置し、その蒸着面を布で擦った。評価基準は次の通りである。

◎：蒸着層は剥がれない。

*×：蒸着層の大部分が剥がれた。

○：蒸着層の一部が剥がれた。

【0074】

△：蒸着層の半分程度が剥がれた。

* 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
生分解性フィルム積層体	生分解性フィルム 材質 厚さ(μm)	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25	ポリ乳酸 25
	アンカー剤層 材質 厚さ(μm)	ポリエステル (I)	ポリエステル (II)	ポリエステル (I)	ポリエステル (III)	ポリエステル (IV)	樹脂A	-
	金属薄膜層 厚さ(nm)	45	45	45	45	45	45	45
	密着強度(g/15mm)	450	400	450	440	460	320	15
物性評価	剥離界面	A I // PET	A I // PET	A I // PET	A I // PET	A I // PET	PLC // A I	PLC // A I
	生分解性	○	○	○	○	○	×	○
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	耐熱性	△	△	◎	◎	◎	◎	△

【0075】上記評価結果を表2に示す。表2の剥離界面の欄において、A I はアルミニウム薄膜層、PET はアンカー剤層（ポリエステル）、PLC は生分解性フィルム層（ポリ乳酸フィルム層）を意味する。

【0076】剥離強度の評価結果に関して、表2から、比較例の試験片は全てアルミニウム蒸着層と生分解性フィルム層（ポリ乳酸フィルム層）で剥離したのに対し、実施例の試験片はすべてアルミニウム蒸着層とポリエステルフィルム層で剥離した。

【0077】生分解性の評価は次の方法で行なった。実施例、比較例で得られた生分解性フィルム積層体から所定寸法の試験片を作成する。試験片のアルミニウム蒸着面に天然ゴムとテルペン系樹脂の混合物を、乾燥後の質量が30 g/m²となるようにコンマコーターで粘着層を形成する。一方、片面にシリコン層を設けた剥離紙を前記粘着層とシリコン層が合わさるようにラミネートする。さらにポリ乳酸フィルム（生分解性フィルム）の表面に印刷層を形成し生分解性ラベルを作成する。生分解性ラベルを作成する工程においてポリ乳酸フィルム層とアルミ蒸着層の界面で剥離することではなく、さらに前記生分解性ラベルを、剥離紙を除去した後に生分解性※

※樹脂の射出成形品に貼着し、土中10 cmの深さに埋設した。

【0078】比較例1を除き、実施例および他の比較例は6ヶ月後にはラベル、射出成形品とも分解が確認された。

【0079】今回開示された実施の形態および実施例はすべて例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなく特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0080】

【発明の効果】以上説明したとおり、生分解性ポリエステル、特にポリ乳酸樹脂のアンカー剤層を介して金属薄膜層を生分解性積層フィルムに積層した生分解性積層フィルム積層体は金属薄膜層と生分解性フィルム層の層間で優れた密着強度を示す。また特に該生分解性積層フィルム積層体を用いて作成された生分解性ラベルは意匠性、認識性に優れ、自然環境に対して負荷を与えない、特に生分解性プラスチックからなる射出成形品とともに使用される場合において非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 堀田 泰業
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 吉田 幸司
奈良県磯城郡三宅町大字伴堂488番地 中
井工業株式会社内

(72)発明者 松本 浩
奈良県磯城郡三宅町大字伴堂488番地 中
井工業株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB10B AK41A AK41C
AK41K AL06C AR00A BA03
BA07 BA10A BA10B BA13
EH66B EJ05C GB90 JC00A
JK06 JL11C JM02B YY00C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.